

auf 58 % steigen. Arine vom Typus des 1,2-Naphth-ins (II) liefern die isomeren Phenylierungsprodukte in charakteristischen Verhältnissen.

Der Austausch des Cl gegen n-Butyl bedarf keiner Amin-Katalyse; die Reaktion des n-Butyl-lithiums mit Chlor-Aromaten ist genügend rasch. Das Fehlen eines Einflusses des sek. Amins auf die Reaktion des 9-Chlor-anthracens mit Phenyl-lithium legt nahe, daß hier nicht ein entsprechendes 9,10-Anthrac-in (III) als Zwischenstufe auftritt; hier handelt es sich um eine „direkte“ Substitution über eine primäre Anlagerung des Anions.

Eingegangen am 29. März 1957 [Z 448]

Ringschlußreaktionen über Arine

Von Prof. Dr. R. HUISGEN und H. KÖNIG

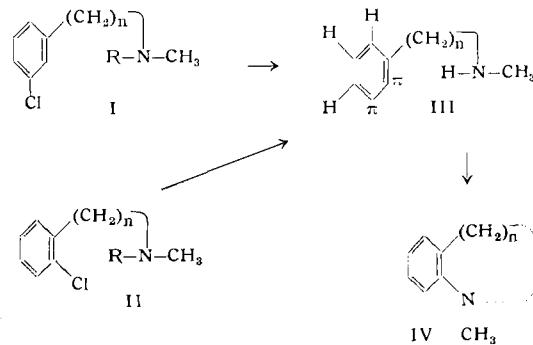
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die neueren Erkenntnisse zum Chemismus nucleophiler aromatischer Substitutionen¹⁾ eröffnen neue präparative Möglichkeiten. Versetzt man die siedende, ätherische Lösung von I ($n = 2$, $R = H$) ($c = 25 \text{ mMol/l}$) innerhalb 10 h mit 3 Äquivalenten Phenyl-lithium, so lassen sich 58 % d.Th. an N-Methyl-2,3-dihydro-indol (IV, $n = 2$) isolieren. An die Metallierung des Amins zu I, $R = Li$ schließt sich die mit dem Amid bevorzugt²⁾ ablaufende Eliminierung zum Arin III ($n = 2$) an, die noch durch die Möglichkeit des intramolekularen Ablaufs zusätzlich gefördert wird. Die ebenfalls intramolekulare nucleophile Addition führt zum Ringschlußprodukt (IV, $n = 2$). Die isomere o-Chlor-Verbindung II ($n = 2$, $R = H$), die nach dem „klassischen“ Substitutionsablauf allein IV liefern sollte, gibt sogar eine geringere Ausbeute, da sich hier der

¹⁾ R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954]; J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith u. C. W. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 75, 3290 [1953].

²⁾ R. Huisgen, J. Sauer u. A. Hauser, diese Ztschr. 69, 267 [1957].

Übergang in III nur intermolekular vollziehen kann. Die folgende Übersicht — alle Versuche unter obigen Standardbedingungen — schließt noch die analoge Cyclisierung zum Kairolin (IV, $n = 3$) ein.



Sek. Amin (R = H)	Produkt	Ausb. in % d. Th.	% Ausg. material zurück	% Ersatz Cl gegen H
I, $n = 2$	IV, $n = 2$	58	0	0
I, $n = 3$	IV, $n = 3$	28	13	4
II, $n = 2$	IV, $n = 2$	35	23	0
II, $n = 3$	IV, $n = 3$	7	59	11

Der erfolgreiche Ringschluß der sek. Amino mit Natrium-hydrid oder Natrium-amid in siedendem Anisol erweitert die präparativen Möglichkeiten. Die Reaktion wird nach verschiedenen Richtungen weiter untersucht. Wir haben auch Heteroatome in die Brücke zwischen aromatischem Kern und sekundärer Amino-Gruppe eingebaut.

Eingegangen am 1. April 1957 [Z 451]

Versammlungsberichte

Erweitertes Makromolekulares Kolloquium, Freiburg

vom 7. bis 9. März 1957

Aus den Vorträgen:

am 7. März 1957

G. V. SCHULZ, Mainz: Ideale und pseudoideale Lösungen.

Der osmotische Druck π idealer Lösungen gehorcht der Van't-Hoff'schen Gleichung $\pi = RTc/M$, wobei c die Konzentration und M das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist. Nichtideale Lösungen kann man durch Einführung des 2. Virialkoeffizienten B^* in der Form

$$\frac{\pi}{c} = -\frac{RT}{M} + B^* c \quad (1)$$

schreiben (wobei die höheren Virialkoeffizienten C^* usw., im folgenden vernachlässigt werden). Trägt man die reduzierten osmotischen Drücke π/c eines Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln gegen c auf, so erhält man einen Fächer von (annähernden) Geraden, die sich alle in einem Punkt der Ordinate schneiden. Allgemein tritt also erst bei verschwindender Konzentration Idealität ein. Unter den Kurven findet man in der Regel auch solche, die annähernd horizontal verlaufen; für ein solches Lösungsmittel ist also $B^* = 0$. Ist eine derartige Lösung auch bei endlichen Konzentrationen ideal? Es wird gezeigt, daß hochpolymere Lösungen dieser Art extrem unideal sind.

Die thermodynamischen Bedingungen der idealen Lösung sind: Verdünnungswärme $\Delta h_1 = 0$ und Verdünnungsentropie $\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}} = Rlnx_1$ (x_1 = Molbruch des Lösungsmittels). Daraus folgt das Van't-Hoff'sche Gesetz. Abweichungen davon sind durch endliche Verdünnungswärme und Zusatzentropie $\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}}$ möglich. Es ist dann $\Delta h_1 \neq 0$ und $\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}} = \Delta s_{\text{id}}^{\text{E}} + \Delta s_{\text{id}}^{\text{E}}$. In diesem Fall gilt für den 2. Virialkoeffizienten in Gl. (1)

$$B^* = \frac{T\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}} - \Delta h_1}{\bar{v}_1 c^2} \approx B_S^* + B_H^*. \quad (2)$$

(\bar{v}_1 = partielles Molvolumen des Lösungsmittels). B^* setzt sich also aus dem Entropieterm $B_S^* = T\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}}/\bar{v}_1 c^2$ und dem Energieterm $B_H^* = -\Delta h_1/\bar{v}_1 c^2$ zusammen. In der idealen Lösung sind beide

Terme einzeln gleich 0. In der pseudoidealen Lösung sind $\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}}$ und Δh_1 verschieden von 0, es gilt aber $T\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}} = \Delta h_1$, somit $B_S^* + B_H^* = B^* = 0$.

Die statistische Thermodynamik zeigt, daß in hochpolymeren Lösungen stets endliche positive Werte von $\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}}$ auftreten, daß also $B_S^* > 0$ ist. Damit $B^* = 0$ wird, muß somit $B_H^* < 0$ werden; d.h. Δh_1 muß einen positiven Wert annehmen (endotherme Lösung). Daraus ergibt sich zunächst, daß ideale Lösungen, für die $\Delta h_1 = 0$ Bedingung ist, im makromolekularen Bereich nicht möglich sind. Darüber hinaus findet man, daß bei zunehmendem Δh_1 zugleich $\Delta s_{\text{id}}^{\text{E}}$ anwächst, was auf die zunehmende Assoziationsneigung der Polymer-Moleküle zurückzuführen ist. In Lösungen für welche $B^* = 0$ ist nehmen daher B_S^* und $-B_H^*$ extrem hohe, entgegengesetzte gleiche Werte an. Pseudoideale Lösungen sind also extrem unideal.

Beispiele: 1.) Polystyrol-Lösungen in Cyclohexan sind bei 22 °C pseudoideal; bei höheren Temperaturen wird B^* positiv. Nähert man sich von höheren Temperaturen her dieser Temperatur (der O-Temperatur nach Flory) so wachsen B_S^* und $-B_H^*$ stark an, wobei gleichzeitig Assoziate nachweisbar sind (Lichtstreuungsmessungen von H.-J. Cantow). 2.) Der B^* -Wert von Polystyrol-Lösungen in Benzol läßt sich durch Zusatz von Methanol stetig vermindern. Auch hierbei erhöhen sich sehr stark B_S^* und $-B_H^*$ (G. V. Schulz, unveröffentl.). 3.) Vergleicht man Lösungen von Polystyrol und Polymethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln, so zeigt sich, daß die höchsten B_S^* - und $-B_H^*$ -Werte dann auftreten, wenn sich B^* dem Wert 0 nähert.

Protein-Lösungen sind oft in der Nähe des isoelektrischen Punktes mit guter Näherung scheinbar ideal. Lichtstreuungsmessungen von H. Ende (Dissertation, Mainz 1956) an Fibrinogen-Lösungen ergeben jedoch, daß auch hier ausgeprägt pseudoideales Verhalten vorliegt. Man findet beispielsweise $B^* = 1,1$ (Atm·cm⁶·g⁻²), während $B_S^* = 25$ und $B_H^* = -24$ ist. Es wird vermutet, daß der pseudoideale Lösungszustand für Protein-Lösungen charakteristisch und von physiologischer Bedeutung ist.